

No title available.

Patent Number: DE19645189
Publication date: 1998-05-07
Inventor(s): RATHS HANS-CHRISTIAN DR (DE); RHODE OLIVER DR (DE)
Applicant(s):: HENKEL KGAA (DE)
Requested Patent: ☐ DE19645189
Application Number: DE19961045189 19961102
Priority Number(s): DE19961045189 19961102
IPC Classification: C07H15/04 ; C07H1/00 ; C11D1/66 ; B01F17/56 ; A61K7/00 ; A61K47/26 ; C08B37/00
EC Classification: C11D1/66B, A61K7/50K8B, A61K47/26, B01F17/00E2, C07H15/04
Equivalents: ☐ WO9819783

Abstract

The invention concerns novel twin surfactants which are obtained by condensing alkyl- and/or alkenyloligoglycosides with bis-epoxides. The substances are suitable as wetting agents, oil-in-water emulsifiers and thickeners for alkylglucosides.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 45 189 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 H 15/04
C 07 H 1/00
C 11 D 1/66
B 01 F 17/56
A 61 K 7/00
A 61 K 47/26
C 08 B 37/00

⑲ Aktenzeichen: 196 45 189.2
⑳ Anmeldetag: 2. 11. 96
㉑ Offenlegungstag: 7. 5. 98

(3)

DE 196 45 189 A 1

㉒ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉓ Erfinder:
Rhode, Oliver, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Raths,
Hans-Christian, Dr., 40789 Monheim, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 40 04 884 A1
EP 5 41 467 A2
Chemtech, 1993, 30, März, J. Am. Chem. Soc.,
1993, 115, 10083-10090;
Angew. Chem., 1994, 106, 2013-2016;
SÖFW-Journal, 1995, 121, 362-366;
J. Am. Oil, Chem. Soc., 1991, 68, 539-543;
J. Am. Oil, Chem. Soc., 1992, 69, 629-632;
Carbohydrate Res., 1995, 266, 171-189;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Gemin tenside

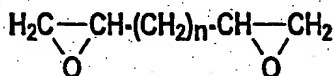
⑤7 Es werden neue Gemin tenside vorgeschlagen, erhält-
lich durch Kondensation von Alkyl- und/oder Alkenyloli-
goglykosiden mit Bisepoxiden. Die Stoffe eignen sich als
Netzmittel, O/W-Emulgatoren sowie als Verdickungsmit-
tel für Alkylglucoside.

DE 196 45 189 A 1

R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isistearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Bisepoxide

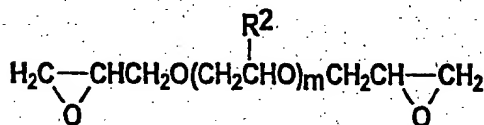
Bisepoxide, die zur Kondensation mit den Glucosiden in Betracht kommen, folgen beispielsweise der Formel (II),



(II)

in der n für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind 1,2,3,4-Bisepoxybutan, 1,2,4,5-Bisepoxypentan, 1,2,5,6-Bisepoxyhexan, 1,2,7,8-Bisepoxyoctan, 1,2,9,10-Bisepoxydecan, 1,2,11,12-Bisepoxydodecan und 1,2,13,14-Bisepoxytetradecan sowie deren technische Gemische.

Weiterhin können Bisepoxide vom Glycidylethertyp eingesetzt werden, die der Formel (III) folgen,



(III)

in der R² für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und m für Zahlen von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind Bisglycidylether auf Basis Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol und Tetraethylenglycol.

Verfahren

Die Herstellung der Geminitside kann in der Weise erfolgen, wie dies für die Ringöffnung von Olefinepoxiden aus dem Stand der Technik bekannt ist. Üblicherweise setzt man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Bisepoxide im molaren Verhältnis 1,8 bis 2,2 : 1 ein, d. h. das Verhältnis Glucosid pro Epoxidgruppe beträgt angenähert 1 : 1. Grundsätzlich ist es natürlich möglich, niedrigere Einsatzverhältnisse zu wählen, in diesem Fall kommt es dann zur Bildung von Gemischen von Mono- und Bis-Ringöffnungsprodukten. Die Ringöffnung läuft bei ausreichende hohen Temperaturen oder unter Druck auch ohne Mitverwendung von Katalysatoren ab. Vorteilhafterweise wird die Reaktion jedoch in Gegenwart alkalischer Katalysatoren durchgeführt, da dies niedrigere Reaktionstemperaturen von 100 bis 180 und vorzugsweise 150 bis 170°C zuläßt. Ferner empfiehlt es sich, die Reaktion unter vermindertem Druck durchzuführen, um die zu Karamelisierung neigenden Zuckertenside bei möglichst milden Bedingungen umzusetzen. Geminitside, die auf diese Weise hergestellt werden, zeichnen sich durch eine höhere Farbqualität aus und sind daher bevorzugt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Geminitside besitzen ein hohes Netzvermögen und eine ausgesprochen niedrige kritische Micellkonzentration. Ein Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung als Netzmittel zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln. Die Geminitside können in diesen Zubereitungen in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein.

Ferner weisen die Geminitside ausgezeichnete emulgierende und verdickende Eigenschaften auf. Demzufolge betreffen weitere Gegenstände der Erfindung ihre Verwendung als O/W-Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen sowie als Verdickungsmittel, insbesondere für Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und Fettsäure-N-alkylpolyhydroxylkylamide. Die Geminitside können in diesen Zubereitungen in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein.

Tenside

Im Sinne der erfindungsgemäßen Verwendung können die Geminitside zusammen mit weiteren anionischen, nichtionischen, kationischen, amphoteren und/oder zwitterionischen Tensiden eingesetzt werden. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Pro-

stoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_2 - C_{22} -Fettsäuren mit linearen C_6 - C_{22} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 - C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 - C_{13} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, Ester von C_6 - C_{22} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C_6 - C_{22} -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Dialkylether, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxid-anlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{6/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

$C_{8/18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $C_{8/18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das $C_{12/18}$ -Acylsaicosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalko-

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insectrepellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 1-l-Dreihalskolben wurden 384 g (1 Mol) Dodecylglucosid vorgelegt und mit 4 g (= 1 Gew.-%) Natriumhydroxid in Form einer wäßrigen 50 Gew.-%igen Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde evakuiert (20 mbar), langsam auf 145°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde mit Stickstoff belüftet und innerhalb von zwei Stunden 87 g (0,5 Mol) Ethylenglycolbisglycidylether zutropft. Beim Zutropfen setzte eine exotherme Reaktion ein (Innentemperatur bis 170°C). Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde bei 170°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt als gelber, leicht wasserlöslicher Feststoff erhalten.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des Glycidylethers 43 g (0,5 Mol) 1,2,3,4-Diepoxybutan eingesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde ebenfalls als gelber, leicht wasserlöslicher Feststoff erhalten.

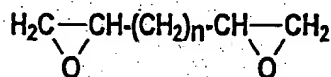
Patentansprüche

1. Geminitside, dadurch erhältlich daß man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit Bisepoxiden zur Reaktion bringt.
2. Verfahren zur Herstellung von Geminitsiden, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit Bisepoxiden zur Reaktion bringt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside einsetzt, die der Formel (I) folgen,



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

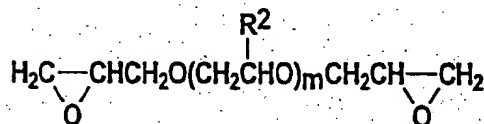
4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Bisepoxide der Formel (II) einsetzt,



(II)

in der n für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Bisepoxide der Formel (III) einsetzt,



(III)

in der R² für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und m für Zahlen von 1 bis 10 steht.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die Bisepoxide im molaren Verhältnis 1,8 bis 2,2 : 1 einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren durchführt.
8. Verwendung von Geminitsiden nach Anspruch 1 als Netzmittel zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.
9. Verwendung von Geminitsiden nach Anspruch 1 als O/W-Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen